

## 研究報告

## 直接メタノール型燃料電池

畑中達也

## Direct Methanol Fuel Cell

Tatsuya Hatanaka

## 要 旨

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) は、液体燃料を改質器レスで用いる最もシンプルな燃料電池の一つとして注目されている。その用途としては、車両用動力源から携帯機器用二次電池代替電源に至るまで幅広く検討されている。

ここでは、その重要な技術課題とされてきた燃料極触媒とメタノール透過抑制電解質膜に対して、参照極を用いた解析によってそれらの寄与度の定量化を行った実験結果、および、高い電気伝導性とメタノール透過抑制効果を合せ持つ、当社で合成したグラフト膜を電解質膜に適用した実験結果を紹介する。さらに、最近特に注目を浴びている二次電池代替電源としての常温作動特性の評価結果を紹介する。

当社で行ったこれらの実験結果をもとに、将来のDMFCの可能性を議論し、解決すべき課題を提示する。

## キーワード

直接メタノール型燃料電池、参照極、グラフト膜、二次電池、エネルギー効率、エネルギー密度

## Abstract

A direct methanol fuel cell (DMFC) is an attractive power source for a wide range of applications from vehicles to portable uses. The cell performances of DMFCs were evaluated using a reference electrode at high temperatures. House-made grafted membranes, which have a higher conductivity and a lower methanol permeability than Nafion, were also used for this system. In addition, the room temperature performances without auxiliary units were tested. Based on the experimental results, suitable applications for DMFCs were discussed in terms of the system efficiency and the energy density. Finally, we propose future opportunities and issues for DMFCs.

## Keywords

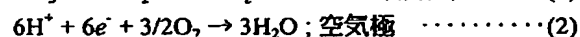
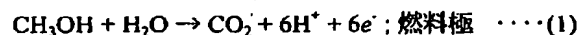
Direct methanol fuel cell, Reference electrode, Grafted membrane, Battery, Energy efficiency, Power density

## 1. はじめに

直接メタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) は、可搬性に優れる液体燃料 (メタノール水) を直接セルに供給する最もシンプルな燃料電池の一つとして注目されている。その研究の歴史は古く<sup>1)</sup>、日本でも1980年代に日立グループで精力的な研究がなされたが<sup>2)</sup>、出力、効率ともに低かったことから研究は下火となった。しかし、近年になって、水素を燃料とする固体高分子電解質型燃料電池に採用されたPt系触媒の技術とNafionなどの高性能

電解質膜とをDMFCに展開することで、その性能は飛躍的に向上した<sup>3)</sup>。現在、その技術は自動車用動力源から二次電池代替電源にまで広く展開されようとしている。

DMFCの構成概略図をFig. 1に示す。両極での反応は以下のとおりである。



式(1)における標準水素電極基準の燃料極電位は+0.046V、式(2)における空気極電位は+1.23Vであるから、DMFCは理論上、1.184Vの起電力を発生できる。

その技術課題は高活性燃料極触媒とメタノール透過抑制電解質膜の開発にあるとされており<sup>4)</sup>、特に後者は、メタノールの有効利用による燃料利用率の向上と、空気極の過電圧増加抑制によるセル電圧改善との両者に有効であるとされる。

当社は、DMFCの可能性に早くから着目し、燃料極触媒に対してPtを使用しない独自のIr-Ru系触媒の検討を行った<sup>5)</sup>。本報では、並行して検討を継続してきた固体高分子型燃料電池技術<sup>6)</sup>をベースに電解質電極接合体 (Membrane Electrode Assembly; MEA) を作製し、単セルレベルでの電池特性を詳細に解析することで、現状のDMFCの実力と課題を明確にし、その将来における可能性を検討した結果を報告する。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 参照極を用いた高温特性解析

DMFCの課題とされる燃料極触媒と電解質膜のメタノール透過の影響とを定量的に把握するために行った実験を紹介する。本実験の特徴は、燃料極近傍に可逆水素電極 (RHE) を参照極として設置し、これを基準に両極の電位を独立に測定した点と、燃料を加圧供給することで100℃以上での電池特性を評価した点にある。これによって、より広い温度範囲における燃料極活性とメタノール透過の影響による空気極の過電圧増加を定量的に把握することができた。

Fig. 2にその評価結果の一例を示す。評価条件の詳細は図中に示した。端子電圧は97℃まで向上するが、それ以上の温度であまり向上しなかった (上図)。この時の各極の電位を見ると、燃料極ではセル温度上昇で単調に分極が低下したのに対し、空気極では

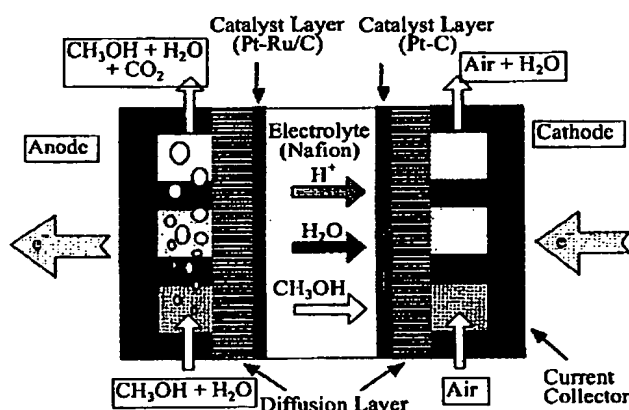


Fig. 1 Schematic diagram of a direct methanol fuel cell.

97℃以上の温度で大幅に分極が増大していた (下図)。燃料極に分極は、セル温度が10℃上昇することにより約50mV減少することがわかった。他方、空気極に分極は、高温における水蒸気圧の増加により、相対的に酸素分圧が低下したことに加え、透過量が増えたメタノールを酸化するために酸素が過剰に消費されることが原因で増大したと推定された。

メタノール透過による空気極電位の低下現象をより定量的に把握するため、供給するメタノール濃度を変更し、そのときの開回路電圧と両極電位とをモニターした結果をFig. 3に示した。この図より、供給燃料濃度を0M (純水) から1Mにすると、空気極電位は約150mV低下することがわかった。逆に、1Mから0Mに切り替えると徐々に空気極電位は上昇し、それに伴ってセル電圧も上昇することがわかった。

以上の結果により、DMFCの高温作動化は燃料極触媒活性向上に対してかなり有効な手法である。しかし空気極に対しては、メタノール透過量の増大と水蒸気分圧の増加に伴う酸素分圧の低下を招くので、80℃においてでさえ充分大きいメタノール透過による空気極電位の低下幅 (約150mV) は一層大き

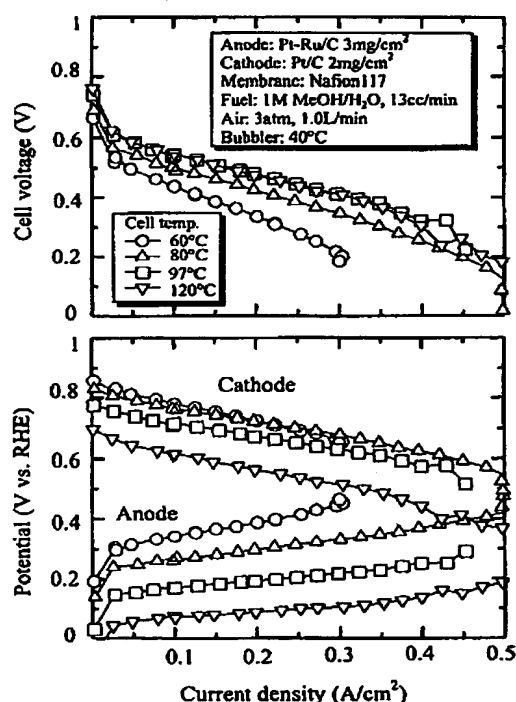


Fig. 2 Cell performances of DMFC (upper) and the anode and the cathode potentials vs. RHE (lower) at various temperatures.

くなると考えられる。したがって、現状では高温作動化で燃料極活性が向上するメリットを空気極分極の増加でキャンセルしてしまうことがわかった。

他方、DMFCをシステムとして考えた場合、燃料および空気利用率の向上もまた重要な課題である。しかし、高い出力密度のDMFC特性を示している報告でも大過剰の空気を高圧で供給している場合がほとんどで、これらの点が考慮されている例は少ない。Fig. 4に、我々の実験で得られた燃料および空気流量と出力密度との関係を示す。0.14W/cm<sup>2</sup>の比較的高い出力密度が得られるのは、燃料および空気流量がともに20倍以上の領域に限られ、破線で示した化学量論比に近づくと、安定作動しなくなる（図中×印）ことがわかった。

したがって、燃料および空気利用率を改善するためのセル設計、流量制御などのエンジニアリングの要素もまた、重要なDMFCの課題であることがわかった。

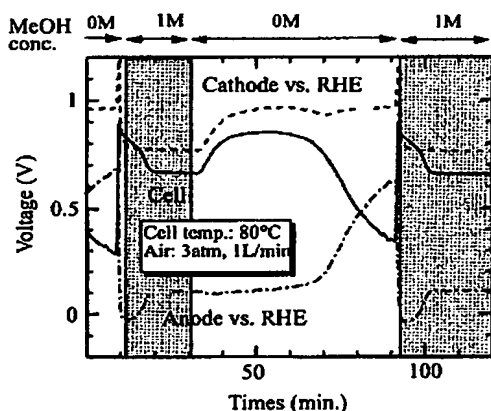


Fig. 3 Methanol concentration dependence of open circuit voltage and the anode and the cathode potential vs. RHE.

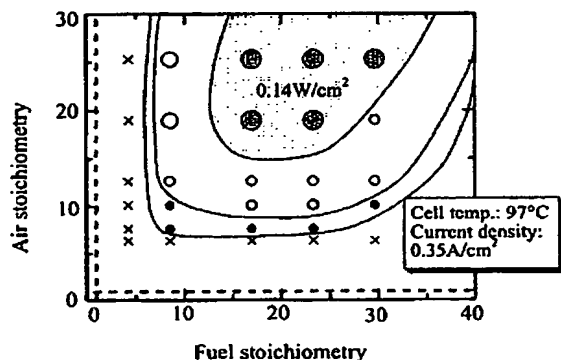


Fig. 4 Power density map for fuel and air stoichiometry.

## 2. 2 炭化水素系グラフト膜の適用

Nafionに代表されるパーフルオロカーボン膜をDMFC用電解質膜として使用した場合、相当量のメタノールが空気極側に透過することが知られている。他方で、その代替膜として期待される炭化水素系グラフト膜は設計自由度が高いため、DMFCに適した物性（高いイオン伝導性と低いメタノール透過性）を付与できる可能性がある。

我々は、市販の部分フッ素化炭化水素膜を電子線で活性化させ、官能基を含む側鎖をグラフト重合させる手法で電解質膜を作製し、DMFC用電解質膜として評価した<sup>7)</sup>。電子線量を調整することで、グラフト率（側鎖の重合による重量増加率）が23～48%の膜を合成することができた（以下、グラフト率23%のグラフト膜はGF23などと略記する）。

Fig. 5に、グラフト率に対する電気伝導度（上図）と含水および含メタノール率（下図）とを、Nafionと比較して示した。これらの図より、グラフト率30%以上の膜で、Nafionより高い電気伝導度と、半分程度の含メタノール率とが得られることがわかった。

グラフト膜のNafionに対するメタノール透過抑制効果を確認するために、MEAを作製し、電位走査法

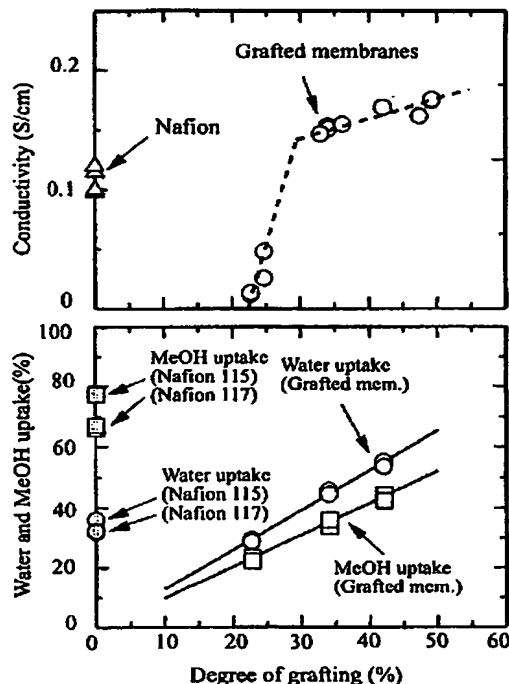


Fig. 5 Comparison of grafted membranes and Nafions for conductivity (upper) and water and methanol uptakes (lower).

により得られた限界電流の値からメタノール透過係数を求めたところ、グラフト膜のメタノール透過係数は全測定温度範囲でNafionのその約半分と小さいことが明らかになった。これは、Fig. 5に示した含メタノール率がNafionの約半分であることを考慮すると、電解質膜中へのメタノール溶解度の違いに起因した結果であると推定された。

以上の結果は、グラフト膜がNafionよりもDMFC用電解質膜として適していることを強く示唆するものであった。

これらの膜を用いたMEAの97°Cにおける電池特性評価結果を、Fig. 6に示した。評価条件の詳細はFig. 2と同様である。Nafion 115を用いた場合には、 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ で $0.37\text{V}$  ( $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ ) の高い出力特性が得られたが、グラフト膜の場合には、既述した高い電気伝導度と低いメタノール透過性にもかかわらず、その電池特性は低かった。唯一GF23でのみ、低いメタノール透過性によると思われる高い開回路電圧が認められた。

この原因を明らかにするために、電池特性評価時に同時に測定した参照極に対する両極電位を調べたところ、同種同量の電極触媒を用いたにもかかわらず、グラフト膜の両極の過電圧はNafionに比べ明らかに大きく、触媒の利用率が悪いことが示唆された。実際、電池評価後にセルを分解すると、Nafionでは認められない電解質膜と触媒層との剥離がすべてのグラフト膜で認められた。これらのことから、グラフト膜の電池特性が低かった原因は、膜と触媒層の接合性が悪かったためと推定された。

現在、接合性の改善に向けて検討中であるがこの問題の解決は容易でなく、このような高いポテンシ

ルの電解質膜であっても、総合的な電池性能でNafionを上回るにはかなりの努力が必要と思われる。

### 2. 3 常温作動特性

DMFCの二次電池代替電源としての可能性を評価するため、2.1に示した高温測定と同じ構成のMEAをアクリル製のセルに組み付け、燃料極に1Mメタノール水を定量注入し、空気極を大気開放状態とし、常温常圧、補助動力なしで発電した場合の電池特性をFig. 7に示した。最大出力は数 $\text{mW}/\text{cm}^2$ と高温作動時の1/30と小さいものの、この電極面積 $13\text{cm}^2$ のセルで模型用小型モーターを駆動することが可能であった。

他方、完全放電時の総電荷量と残存メタノール濃度から燃料利用率を見積もったところその値は40～50%であり、残りは発電に使われることなく電解質膜を透過して消失したことが判明した。また、プロトン移動に伴う同伴水の影響で式(1)に示した化学量論比の数倍の水が消費されることもわかった。詳細は次章で述べるが、これらの現象は二次電池代替電源として最も求められるエネルギー密度を向上させる妨げとなるものであり、出力の向上と合わせて検討が必要であることがわかった。

## 3. 考察

### 3. 1 高温高圧作動の高出力型電源としての可能性

DMFCを自動車用動力源など的高出力型電源として考えたとき、最も要求される性能は出力密度とともにそのエネルギー効率であろう。なぜならば、内燃機関に対する燃料電池の利点は効率の高さにあるからである。ここではDMFCのシステム効率を次式

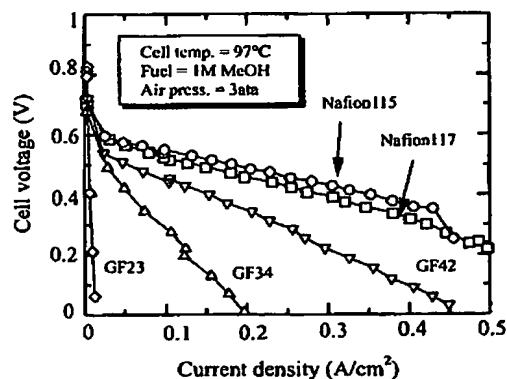


Fig. 6 Cell performance of MEAs using different membranes at 97°C.

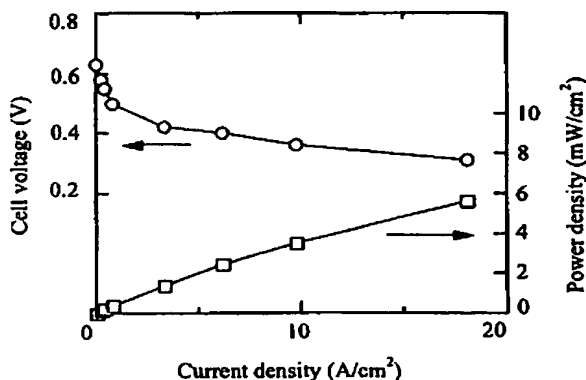


Fig. 7 Cell voltage and power density performances at room temperature in non-auxiliary operation.

により考察しよう。すなわち、

$$\text{システム効率} = \text{電圧効率} \times \text{燃料利用率} \times (1 - \text{補機動力損率}) \quad (3)$$

第1項の電圧効率は0.5Vでの作動を仮定すると、HHV基準(1.24V)で0.4である。第2項の燃料利用率は低濃度燃料の使用により0.9程度の値が報告されている<sup>8)</sup>。この時点で第3項の補機動力損を考慮しなくても、そのシステム効率は高々36%である。

第3項の補機動力損の大部分は、空気供給のためのコンプレッサーによる消費分と予想され、これは供給圧力と空気利用率とに依存する。我々の試算によれば、Fig. 4で示した高出力が得られた条件(供給圧力3atm, 空気過剰率20倍程度)では、発生電力以上のコンプレッサー消費電力となり、自立したシステムとして成立しない。現実味のある補機動力損の値として0.3程度(システム効率25%)を得るためには、コンプレッサーの効率にもよるが、少なくとも供給圧力が1.5~2.0atm, 空気利用率が2~5倍程度で作動させる必要がある。しかしながら、この程度の条件で高出力が得られたという報告は見当たらない。

このようにDMFCを高出力型電源として考えた場合、高出力と高効率とを両立することは極めて困難と言わざるを得ない。したがって、このタイプの電源としては実用化されたとしても、エネルギー効率を問題としない特殊用途のみであろう。

### 3. 2 常温常圧作動の二次電池代替電源としての可能性

現在、最もDMFCの実用化に近いのは、二次電池代替電源であろう。なぜならば、DMFCの特徴であ

る燃料の可搬性や構造のシンプルさが最も活かされる用途だからである。すでに、DMFCを二次電池代替電源として開発中であると公表している企業は複数あり<sup>9)</sup>、これらの企業は、DMFCを二次電池代替電源として使用するメリットとして、充電が不要で燃料を追加するだけでよい利便性と二次電池を数倍上回るエネルギー密度の高さ、すなわち使用時間の長時間化とを挙げている。DMFCの構成部材は二次電池のそれと比べて比重が小さいので、重量エネルギー密度において有利であることは容易に想像できる。ここではその可能性を、携帯機器用としてより重要であろう体積エネルギー密度の観点から検証してみる。

メタノール濃度とセル電圧とをパラメータとし、DMFCの燃料のエネルギー密度を計算した結果を、Fig. 8に示した。図中には、ベンチマークとなるリチウム二次電池の体積エネルギー密度(0.4Wh/cc)を示した<sup>10)</sup>。これを超えるためには、燃料のみを考えても、一定以上の高濃度燃料の使用と高いセル電圧とが必要であることがわかった。

次に、Fig. 8から、燃料自身の体積エネルギー密度 $E_{\text{fuel}}$ が得られたので、燃料と燃料以外のセル体積との比率( $x = V_{\text{cell}}/V_{\text{fuel}}$ )をパラメータとして、次式により、DMFC全体での体積エネルギー密度 $E_{\text{DMFC}}$ を求めた。

$$E_{\text{DMFC}} = V_{\text{fuel}}E_{\text{fuel}} \div (V_{\text{fuel}} + V_{\text{cell}}) = E_{\text{fuel}} \div (1 + x) \quad (4)$$

Fig. 9に、64wt%濃度の燃料を用いてDMFCを構成した場合の試算結果を示した。この図から、セル電

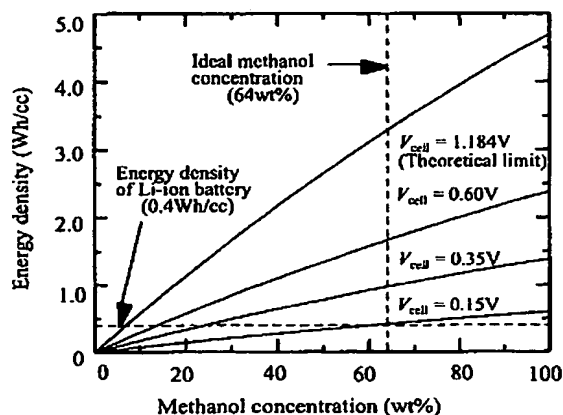


Fig. 8 Calculated fuel energy density vs. methanol concentration at various cell voltages of DMFC.

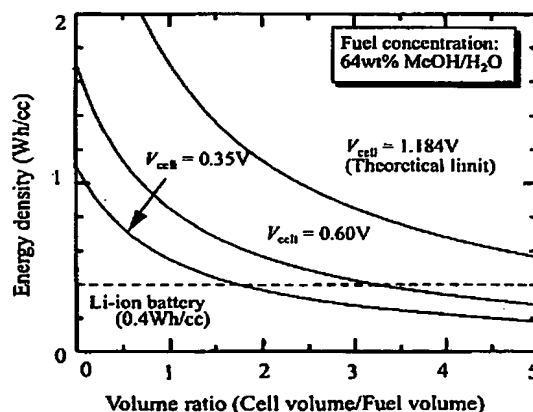


Fig. 9 Calculated total energy density vs. cell/fuel volume ratio at various cell voltages of DMFC. Fuel concentration; 64wt%.

圧で0.6V,  $x$ を1の構成にした場合にはエネルギー密度は0.8Wh/ccとなり、二次電池の約2倍に達することがわかった。

以上に示したように、二次電池代替電源の可能性を試算すると、DMFCのポテンシャルの高さは確かに認められ、実際にその作動状態を目の当たりにすると、その実用化も近いと期待したくなるのではないと思われる。

しかしながら、2. 3に示したように、電解質膜を透過したメタノールの損失や同伴水による過剰量の水消費を抑制しないと、二次電池の性能を大きく凌駕することは難しいことを指摘しておきたい。利点である充電不要の利便性で商品価値が認められれば、大きなマーケットが期待できるので、この分野の研究開発が今後いっそう過熱するのではないかと予想している。

#### 4. まとめ

以上、DMFCの現状と課題について、当社における研究結果を中心に報告した。残念ながら、燃料電池に本来期待される環境・エネルギー問題の解決に対して、現状技術の延長線上でDMFCがその主役を果たすのはかなり難しいと言わざるを得ない。しかしながら、バイオの革新技术などによりメタノールが将来エネルギーの一翼を担う時代が到来すれば、DMFCの重要性がよりいっそう増すであろうことが予想される。一方で、用途によっては、二次電池代替用途に代表される新規な利便性を付与するデバイスとして、近い将来に新たなデファクトスタンダードになる可能性を秘めている。

この21世紀がどのような時代になるかを十分予測することはできないが、DMFCの革新的技術を構築できれば、エネルギー分野で今世紀を大きく変える

ことができると思われる。DMFC技術のブレークスルーの出現に期待するとともに、微力ながら努力したいと考えている。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、参照極評価技術の開発については当社第41研究領域、朝岡賢彦氏、森本友氏の協力を、グラフト膜の合成については同じく神谷厚志氏、長谷川直樹氏、川角昌弥氏の協力を得た。

#### 参考文献

- 1) Ciprios, G. : "The Methanol-Air Fuel Cell Battery" : Proc. Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., 1(1966), 9
- 2) 田村弘毅, 津久井勤, 加茂友一, 工藤徹一 : 日立評論, 66(1984), 135
- 3) Ren, X., Wilson, M. S. and Gottesfeld, S. : J. Electrochem. Soc., 143(1996), L12
- 4) Hogarth, M. P. and Hard, G. A. : Platinum Metals Rev., 40(1996), 150
- 5) 森本友 : 豊田中央研究所R&Dレビュー, 33-4(1998), 43
- 6) 河原和生, 長野進 : 豊田中央研究所R&Dレビュー, 29-4(1994), 13
- 7) Hatanaka, T., et al. : Proc. of Int. Symp. on Fuel Cell for Veh., Nagoya, (2000), 136, JESC
- 8) Ren X., et al. : J. Power Sources, 86(2000), 111
- 9) 例えば, <http://www.energyrelateddevices.com>, <http://www.motorola.com/ies/ESG/>, <http://www.smartfuelcell.com/> など
- 10) <http://www.sony.co.jp/sd/ProductsPark/Consumer/BAT/ION/lineup/>

(2001年11月19日原稿受付)

#### 著者紹介



畑中達也 Tatsuya Hatanaka

生年：1965年。

所属：第41研究領域。

e-mail : [t\\_hatanaka@mosk.tytlabs.co.jp](mailto:t_hatanaka@mosk.tytlabs.co.jp)

分野：燃料電池用電極材料の物性研究と材料開発。

学会等：日本セラミックス協会会員。